Ueber die

Absorption des Stickoxyduls

im Wasser und in Salzlösungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 17. Juni 1895

von

Victor Gordon

aus Bialystok (Russland).

OPPONENTEN:

Hr. Dd. phil. Max Herz.
- Dr. phil. Arthur Westphal.
- Dr. phil. Gregor Bachrach.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0054

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Die Untersuchungen, die von Bunsen[1]) und seinen Schülern, sowie von andern Forschern über die Absorption von Gasen in einheitlichen Flüssigkeiten angestellt worden sind, haben bis jetzt keine Anhaltspunkte zur Aufklärung dieses Vorgangs geliefert. Die Frage, ob die Absorption von chemisch indifferenten Gasen ein chemischer oder physikalischer Process ist, bleibt unbeantwortet. Es fehlte zwar nicht an Versuchen, dieses Problem in dem einen oder anderem Sinne zu lösen, allein die darüber aufgestellten Hypothesen genügten nicht, um alle Absorptionserscheinungen befriedigend zu erklären. So meinte man am Ende des vorigen Jahrhunderts, dass die Absorption ein rein chemischer Vorgang sei, insofern sich Hydrate der Gase bildeten. Aber bald genug sah man die Irrigkeit dieser Ansicht ein, und Dalton[2]) stellte im Jahre 1807 die Hypothese auf: die Absorptionserscheinungen wären rein mechanischer

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie.

Natur. Er behauptete, es finde bei der Absorption ein Eindringen der Gastheilchen in die leeren Räume zwischen den Flüssigkeitsmolekeln statt, wobei das Gas weder seinen Aggregatzustand, noch die anderen ihm als solchem zukommenden Eigenschaften ändere. Demgegenüber hat in neuerer Zeit Graham[3]) die Ansicht vertreten, dass das Gas bei der Absorption in den flüssigen Zustand übergehe. Allein, wie schon oben bemerkt wurde, eine eindeutige Entscheidung für oder gegen die Berechtigungen dieser Hypothesen ist bisher nicht erbracht worden, und solange uns 1. die Beziehungen zwischen den Absorptionsgrössen eines und desselben Gases in verschiedenen Flüssigkeiten, und 2. die Beziehungen zwischen den Absorptionsgrössen verschiedener Gase in derselben Flüssigkeit, sowie die Beziehungen zwischen der Condensirbarkeit der Gase und ihren Absorptionsgrössen unbekannt sind, ist eine definitive Lösung der Hauptfrage nach der Natur des Vorgangs kaum zu erhoffen.

In Frage kommen ferner die Wärmeerscheinungen bei der Absorption, sowie die durch die Absorption verursachte Volumänderung der Flüssigkeit.

Ueber die Volumänderung liegen mehrere Untersuchungen vor, von denen die von Mackenzie und Nichols[4]), sowie von Angström[5]) die wichtigsten

[3]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie.
[4]) Wied. Ann. 3. 1878.
[5]) Wied. Ann. 15. 1882.

sind. Nach diesen Untersuchungen ist die Volumzunahme der Flüssigkeit proportional der Menge des absorbirten Gases. Die Untersuchungen von Angström ergaben noch ferner eine Beziehung zwischen der Condensirbarkeit der Gase und der Volumvermehrung, insofern, dass die minder condensirbaren Gase eine grössere Volumvermehrung bewirken. Diese Untersuchungen sind aber noch nicht soweit vorgeschritten, um aus ihnen einwandsfreie Schlüsse über die Natur des Vorgangs ziehen zu können.

Alles, was wir bis jetzt über die Absorptionserscheinungen wissen, lässt sich in 2 Sätzen zusammenfassen:

1. Alle chemisch indifferenten Gase gehorchen dem Henry Dalton'schen Gesetze, wonach die von einer gegebenen Flüssigkeitsmenge absorbirte Gasmenge proportional ist dem Drucke, den dieses Gas auf die Flüssigkeit ausübt.

2. Die Absorptionscoefficienten nehmen mit der Temperatur ab.

Was den letzteren Satz betrifft, so gelang es vor kurzer Zeit Winkler[6]), nachzuweisen, dass das Sinken des Absorptionscoefficienten mit der Temperatur zu dem Moleculargewicht des betreffenden Gases in naher Beziehung steht: er fand nämlich, dass die percentuelle Abnahme der Grösse des Absorptionscoefficienten nahezu proportional ist

---

[6]) Zeitschr. f. Phys. Chemie 9. 1892.

der Cubikwurzel des Moleculargewichtes der betreffenden Gase. Mit Hilfe dieses Gesetzes kann man die Absorptionscoefficienten eines Gases bei beliebiger Temperatur berechnen, sobald man denselben für eine Temperatur kennt. Dieses Gesetz hat aber nur Giltigkeit für permanente Gase.

Noch weniger als die Absorption von Gasen in einheitlichen Flüssigkeiten ist ihr Verhalten gemengten Flüssigkeiten und besonders den Salzlösungen gegenüber untersucht worden.

Es waren nicht Erwägungen physikalisch-chemischer Natur, welche den ersten Anlass zu derartigen Versuchen gaben, sondern die rein physiologische Frage nach der Art der Bindung der Kohlensäure durch die Salze des Blutserums.

Liebig[7]) und Marchand[8]) waren es, die diese Untersuchungen in Angriff nahmen. Spätere Beobachter standen allerdings schon auf chemischem Boden. So liegen Untersuchungen vor von Raoult[9]) und Delepine[10]) über Ammoniak, von Kumpf[11]) und Godwin[12]) über das Chlor, von Lubarsch[13]) über die Absorption von Stickoxyd in Schwefelsäurelösungen u. s. w.

Diese sämmtlichen Arbeiten führten zu keinen

---

[7]) Liebig's Ann. 79. 1851.
[8]) Journ. f. prakt. Chem. 37. 1846.
[9]) Ann. Chim. Phys. (5.) 1. 1874.
[10]) Journ. Pharm. Chim. (5.) 25. 1892.
[11]) Diss. Graz. 1881.
[12]) Chem. Ber. 15. 1882.
[13]) Fortschr. d. Phys. 42. 5. 1886.

einfachen Ergebnissen, weil die untersuchten Gase mehr oder weniger starke chemische Einwirkungen auf das Lösungsmittel ausüben. Viel wichtiger sind die Untersuchungen von Setschenow[14]) über das Verhalten der Kohlensäure den Salzlösungen gegenüber. Setschenow hat die Lösungen einer grossen Anzahl von Salzen untersucht und kommt zu folgenden Resultaten:

1. Bei gleichen Basen absorbiren die Nitrate am meisten, die Sulfate am wenigsten und die Chloride stehen in der Mitte.

2. Bei gleichen Säuren absorbiren die Ammoniumsalze am meisten.

3. Bei Lösungen eines und desselben Salzes in verschiedenen Flüssigkeiten erhält man Absorptionscoefficienten, die sich untereinander verhalten wie diejenigen der angewandten Lösungsmittel.

4. Lösungen äquivalenter Mengen chemisch ähnlicher Salze mit gleicher Säure absorbiren gleich viel Kohlensäure.

So z. B. absorbiren die Normallösungeu folgender Salze angenähert dieselbe Menge Kohlensäure:

Na_2SO_4 . . .	0,621
$CuSO_4$	0,642
$ZnSO_4$	0,523

[14]) Mém. de l'acad. imp. des scienc. de St. Petersb. 22. 6. 1875; 34. 3. 1886; 35. 7. 1887. Bullet. de l'acad. imp. des scienc. de St. Pet. 22. 1877. Nouv. Mém. de la soc. imp. des Nat. de Moscou 15. 6. 1889. Zeitschr. f. Phys. Chemie 4. 1889. Ann. Chim. phys. 25. 1892.

$MgSO_4$	0,523
$Ca(NO_3)_2$ . . .	0,925 0,921
$Str(NO_3)_2$ . . .	0,916
$Ba(NO_3)_2$ . . .	0,921 0,922

Dasselbe ist auch der Fall bei Chlornatrium und Bromnatrium, auch für Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium hat sich diese Gesetzmässigkeit sehr angenähert bestätigt.

Da jedoch auch für die Kohlensäure eine chemische Einwirkung auf die gelösten Salze nicht ausserhalb des Bereiches der Möglichkeit lag, so schien es von Interesse, die Versuche mit einem chemisch vollkommen indifferenten Gase zu wiederholen, um zu entscheiden, ob sich eine ähnliche Gesetzmässigkeit für alle Salze ergiebt. Ich habe daher auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Jahn die vorliegende Untersuchung ausgeführt. Gewählt wurde das Stickoxydul, da von ihm mit Sicherheit anzunehmen war, dass es chemische Einwirkungen nicht herbeiführen würde, auch stehen seine Absorptionsverhältnisse denjenigen der Kohlensäure sehr nahe.

Experimenteller Theil.

Die Apparate, die zur Messung der Absorptionsgrössen dienen, sind zweierlei Art. Bei den Apparaten der ersten Art wird die luftfreie Flüssigkeit mit einer früher gemessenen Gasmenge geschüttelt und nach Beendigung des Versuches die Verminderung der Gasmenge ermittelt. Bei den Apparaten der zweiten Art wird nach dem Versuch die absorbirte Gasmenge ausgepumpt und gemessen. Bei den letzteren ist die Arbeit eine complicirtere und auch zeitraubend, daher entschied ich mich für einen Apparat der ersten Art und zwar für das Ostwald'sche Absorptiometer, bei dem Einfachheit mit einer ziemlich grossen Genauigkeit verbunden ist.

Der Apparat, sowie seine Handhabung sind im Ostwald'schen Lehrbuche, sowie in der Zeitschrift für physikalische Chemie von Tienofejew[1]) eingehend beschrieben, daher will ich ihn hier nur kurz erwähnen. Er besteht aus einer graduirten Glasbürette und einem Absorptionsgefäss. Die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6. 1890.

Bürette ist mittelst Gummischlauchs mit einem anderen Glasrohr, das zur Regulirung des Standes des Quecksilbers dient, verbunden, ausserdem noch mittelst einer Capillare mit dem Absorptionsgefäss. Die Bürette, sowie das Absorptionsgefäss haben oben an ihren Verbindungsstellen Dreiweghähne. Vor dem Beginn des Versuches wurden die Bürette und das Absorptionsgefäss sorgfältig kalibrirt. Die Bürette mit Quecksilber, das Absorptionsgefäss mit Wasser. Der Rauminhalt des Absorptionsgefässes betrug 80,577 cc.

Untersucht wurden die Lösungen folgender Salze: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Lithiumsulfat, Magnesiumsulfat, Chlorcalcium und Chlorstrontium. Von jedem Salze wurden 3—4 Lösungen untersucht, jede Lösung bei fünf verschiedenen Temperaturen, die bei allen Salzen eingehalten wurden. Bei jeder Temperatur wurden 2 Versuche gemacht mit derselben Gasfüllung. Da jede Versuchsreihe 6—7 Stunden in Anspruch nahm, so war es während der Wintermonate oft der eintretenden Dunkelheit wegen unmöglich, Ablesungen vorzunehmen und daher fehlen bei manchen Temperaturen die Controlversuche.

Das Gas wurde durch vorsichtiges Erhitzen von Ammoniumnitrat in einem Metallbade auf 240 bis 245° dargestellt. Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Stickoxydul. Das geschmolzene Salz wurde langsam und vorsichtig erhitzt, um die

Entwickelung weisser Nebel zu verhindern. Von der Retorte gelangte das Gas in einen Condensator, um die Hauptmenge des sich bildenden Wassers zurückzuhalten, darauf in einen Thurm mit Bimstein, der mit frisch gelöstem Eisensulfat getränkt war, um das sich etwa bildende Stickoxyd zu binden, dann in eine Waschflasche mit concentrirter Kalilauge, um die salpetrige Säure zurückzuhalten, und schliesslich durch einen Thurm mit Chlorcalcium. Die Gasentwickelung wurde so 2 Stunden in Gang gehalten, ehe man zur Füllung der Bürette schritt.

Von der Reinheit des gewonnenen Gases überzeugte man sich durch eine eudiometrische Analyse, die zu folgenden Resultaten führte:

	Gasvolum auf 0^0 C. und 1 m Quecksilberdruck reducirt
Ursprüngliches Volum	5,21
Nach Zusatz von Wasserstoff . . .	11,35
Nach der Explosion	6,32
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	7,155
Nach der Explosion	5,516.

Gemäss der Reactionsgleichung:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$$

soll das nach der Explosion zurückbleibende Stickstoffvolum dem ursprünglichen Volum des Stickoxyduls gleich sein. Die Contraction nach der letzten Verpuffung lehrt, dass 1,09 Raumtheile Wasserstoff unverbraucht geblieben waren.

Es sind demnach:

$$6{,}32 - 1{,}09 = 5{,}23$$

Volum Stickstoff zurückgeblieben, was dem ursprünglichen Volum sehr nahe kommt, so dass man das analysirte Gas als vollkommen rein betrachten konnte.

Die Versuche selbst wurden in folgender Weise angestellt: Nachdem das Absorptionsgefäss mit der im Vacuum ausgekochten Salzlösung gefüllt und das Quecksilber in den beiden Büretten auf gleiches Niveau eingestellt war, überliess man den Apparat eine halbe Stunde sich selber und bestimmte dann das Gasvolumen, die Temperatur und den Barometerstand durch Fernrohrablesungen. Darauf liess man in ein gewogenes, mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel versehenes Wägegläschen einen Theil der Lösung aus dem Absorptionsgefässe ausfliessen und ermittelte dessen Gewicht.

Die Dichte jeder Lösung wurde mittelst des Sprengel'schen Pycnometers ermittelt, so dass das Volum der abfliessenden Lösung bekannt war. Das Absorptionsgefäss wurde hierauf in eine geräumige Wanne gebracht, in der sich Wasser von bestimmter Temperatur befand. Die Temperatur des Wassers in der Wanne wurde während des Versuches durch ständiges Umrühren, Zugiessen von kleinen Mengen warmen Wassers oder Einwerfen kleiner Stücken Eis constant gehalten. In der Wanne benutzte ich ein Normalthermometer, das in Zehntelgrade getheilt war. Mit der höchsten

Temperatur wurde stets begonnen und allmählich bis zur niedrigsten, 8,1°, herabgegangen.

Wenn nach heftigem Schütteln des Absorptionsgefässes keine Aenderung des Gasvolumens im Messgefäss mittels des Fernrohres zu beobachten war, wartete ich noch zehn Minuten, schüttelte dann nochmals und wenn dann wieder keine Volumänderung eintrat, ward der Versuch als beendet betrachtet. Das Quecksilber wurde dann auf gleiches Niveau gestellt und nach 20 Minuten die definitiven Ablesungen zur Ermittelung des absorbirten Gasvolumens gemacht. Darauf wurde die Temperatur bis auf 18,6° erniedrigt und der zweite Versuch begonnen u. s. w.

Ich versuchte einmal, die Reihe umgekehrt zu machen, also von 8,1° bis 22,3° aufwärts, allein dieses Verfahren erwies sich als unangebracht, da es sehr lange dauerte, ehe das überschüssige Gas die Lösung verliess. So oft eine Versuchsreihe zu Ende war, wurde der Hahn am Messgefäss umgedreht und das Gas wieder unter Druck gesetzt. Das Messgefäss schloss vollständig luftdicht, denn am anderen Tage war niemals eine Aenderung des Gasvolumens zu merken. Am nächsten Tage wurden die Controlversuche in genau derselben Weise wiederholt. Vor jeder Versuchsreihe wurde das Absorptionsgefäss sorgfältig gereinigt und die Hähne gut eingefettet. Dasselbe geschah auch mit dem Absorptiometer vor jeder Gasfüllung.

Von jeder Lösung wurde nach Beendigung der

Absorptionsversuche eine quantitative Gewichtsanalyse gemacht und zwar wurden die Chloride gefällt mit salpetersaurem Silber, die Sulfate bestimmt durch Abdampfen, und Magnesiumsulfat als Magnesiumpyrophosphat. Ausserdem wurden, wie schon erwähnt, für jede Lösung Dichtebestimmungen bei den fünf verschiedenen Versuchstemperaturen ausgeführt.

Was die Berechnung der Versuche betrifft, so ergiebt sie sich direct aus der Definition des Absorptionscoefficienten. Bunsen versteht darunter: das auf 0^0 und den Druck von 760 mm reducirte Volumen eines Gases, welches die Volumeinheit einer Flüssigkeit unter dem Drucke von 760 mm absorbirt. Es sei also V_0 das auf 0^0 reducirte Gasvolumen im Messgefäss bei der Ablesung vor der Absorption, P der Druck, unter dem es steht. P ist also der Barometerstand, vermindert um die Dampftension der Lösung bei der Ablesungstemperatur. Die Erniedrigung der Dampfspannung des Wassers durch die aufgelösten Salze erwies sich bei den in Frage kommenden niederen Temperaturen als so gering, dass man ganz unbedenklich die Dampfspannung des reinen Wassers einsetzen konnte. V_0' sei das auf 0^0 reducirte Gasvolumen nach der Absorption. V_0' setzt sich aus zwei Grössen zusammen, erstens aus V_0'', dem Gasvolumen im Messgefäss, und V_0''', dem Gasvolumen im Absorptionsgefäss. V_0'' lässt sich ermitteln durch Ablesung, V_0''', indem man das Gewicht der

Flüssigkeit, das vor dem Versuch aus dem Absorptionsgefäss abgelassen wurde, durch die Dichte bei der betreffenden Versuchstemperatur dividirt und dann auf 0^0 reducirt. Es sei dann noch P' die Dampftension der Lösung bei der Versuchstemperatur und h das Volumen der Flüssigkeit im Absorptionsgefäss. α, der Absorptionscoefficient, ist dann also:

$$\alpha = \left(\frac{V_0 P}{760} - \frac{V_0' P'}{760}\right) \frac{1}{h} \times \frac{760}{P'} = \left(\frac{V_0 P}{P'} - V_0'\right) \frac{1}{h}.$$

Man könnte an dieser Formel noch einige Correcturen anbringen, so könnte man z. B. die bei Aenderung der Zimmertemperatur eintretende geringe Volumänderung des Messgefässes und die wegen der bedeutenderen Temperaturunterschiede noch etwas grössere des Absorptionsgefässes in Rechnung ziehen, auch vielleicht noch Barometercorrecturen verwerthen, allein im Vergleich zur Grösse des Absorptionscoefficienten von Stickoxydul wären diese Correcturen viel zu gering, um einen irgendwie erheblichen Einfluss auf die Zahlen zu üben und können hiermit unbedenklich vernachlässigt werden.

Um ein Bild von der Berechnungsweise zu liefern, sei eine Ablesungstabelle hier wiedergegeben.

Lösung von Chlorcalcium.

Concentration: 9,856 %.

Vor der Absorption.

Messgefäss	38,7	$V_0 = 174{,}94$
Barometerstand	759,9	$P = 741{,}41$
Temperatur	21	

Nach der Absorption bei 22,3.

Messgefäss 27,58 $V_0' = (V_0'' + V_0''') = (125{,}31 + 31{,}952) = 157{,}262.$

Barometerstand 759,9 $P' = 739{,}88$ $h = 46{,}017$

Temperatur 21,35 $\alpha = \left(\frac{174{,}94 \times 741{,}41}{739{,}88} - 157{,}262\right) \times \frac{1}{46{,}017} = 0{,}39209.$

Nach der Absorption bei 18,6.

Messgefäss 26,78 $V_0' = (V_0'' + V_0''') = (121{,}614 + 32{,}321) = 153{,}935.$

Barometerstand 759,9 $P' = 743{,}95$ $h = 46{,}055.$

Temperatur 21,7 $\alpha = \left(\frac{174{,}94 \times 741{,}41}{743{,}95} - 153{,}935\right) \times \frac{1}{46{,}055} = 0{,}44314.$

Nach der Absorption bei 15,1.

Messgefäss 25,9 $V_0' = (V_0'' + V_0''') = (117{,}57 + + 32{,}684) = 150{,}254.$

Barometerstand 759,5 $P' = 746{,}72$ $h = 46{,}087.$

Temperatur 22,1 $\alpha = \left(\frac{V_0 P}{P'} - V_0'\right)\frac{1}{h} =$

$$= \left(\frac{174{,}94 \times 741{,}41}{746{,}72} - 150{,}254\right) \times \frac{1}{46{,}087} = 0{,}50874.$$

Nach der Absorption bei 11°.

Messgefäss 25,1 $V_0' = (V_0'' + V_0''') = (113{,}676 + + 33{,}119) = 146{,}795.$

Barometerstand 759,5 $P' = 749{,}71$ $h = 46{,}125.$

Temperatur 22,5 $\alpha = \left(\frac{V_0 P}{P'} - V_0'\right)\frac{1}{h} =$

$$= \left(\frac{174{,}94 \times 741{,}41}{749{,}71} - 146{,}795\right) \times \frac{1}{46{,}125} = 0{,}56822.$$

Nach der Absorption bei 8,1.

Messgefäss 24,4 $V_0' = (V_0'' + V_0''') = (110{,}68 + + 33{,}433) = 144{,}113.$

Barometerstand 758,8 $P' = 750{,}73$ $h = 46{,}153.$

Temperatur 22,8 $\alpha = \left(\frac{V_0 P}{P'} - V_0'\right)\frac{1}{h} =$

$$= \left(\frac{174{,}94 \times 741{,}41}{750{,}73} - 144{,}113\right) \times \frac{1}{46{,}153} = 0{,}62091.$$

Um die Grenzen der Versuchsfehler genau festzustellen, wurden einige Versuche mit Wasser ausgeführt, die folgende Zahlen ergaben.

Es sei T die Absorptionstemperatur. α der gefundene Absorptionscoefficient bei derselben Temperatur.

T	α	α (nach Bunsen)
23,5	0,598	0,61712
-	0,602	
15,5	0,771	0,76650
-	0,774	
8,1	0,953	0,98267
-	0,9489	

Diese Zahlen stimmen nahe mit den Werthen überein, die Bunsen gefunden hat.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

T die Absorptionstemperatur,
D die ihr entsprechende Dichte der Lösung,
α den Absorptionscoefficient.

In der III. Colonne sind die Mittelwerthe von 2 Versuchsreihen angegeben. Zur Beurtheilung der Abweichungen zwischen 2 Versuchsreihen sind bei den ersten 2 Salzen je eine Tabelle mit den 2 Absorptionscoefficienten für jede Temperatur wiedergegeben.

In der IV. Colonne sind die mit Hilfe der vorangegebenen Interpolationsformel berechneten Werthe angegeben. Die zur Berechnung der Interpolationsformel benutzten Werthe sind durch einen * bezeichnet.

LiCl.

Tabelle I.

Concentration: 1,346.

$\alpha = 1{,}1658234 - 0{,}038488\ t + 0{,}0004958\ t^2$.

T	D	α beobachtet	α Mittelwerth	α berechnet
22,3	1,0058	0,5559	*0,5541	
-	-	0,5523		
18,6	1,0067	0,6232	0,6228	0,6214
-	-	0,6224		
15,1	1,0074	0,6890	*0,6977	
-	-	0,7065		
11	1,0081	0,7959	0,7889	0,8020
-	-	0,7820		
8,1	1,0085	0,8866	*0,8866	

Tabelle II.

Concentration: 3,853.

$\alpha = 1{,}0343228 - 0{,}0333846\,t + 0{,}0004236\,t^2$.

T	D	α	
		beobachtet	berechnet
22,3	1,0211	*0,5005	
18,6	1,0221	0,5643	0,5599
15,1	1,0227	*0,6268	
11	1,0237	0,7090	0,7183
8,1	1,0242	*0,7917	

Tabelle III.

Concentration: 11,476.

$\alpha = 0{,}720982 - 0{,}0249286\,t + 0{,}0003984\,t^2$.

T	D	α	
		beobachtet	berechnet
22,3	1,065	*0,3632	
18,6	1,0658	0,3874	0,3951
15,1	1,0666	*0,4354	
11	1,0675	0,4916	0,4949
8,1	1,0682	*0,5452	

NaCl.

Tabelle I.

Concentration: 8,88.

$\alpha = 0{,}84069 - 0{,}027303\,t + 0{,}0003486\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α Mittelwerth	α berechnet
22,3	1,0608	0,4091	*0,4052	
-	-	0,4013		
18,6	1,0622	0,4577	0,4567	0,4535
-	-	0,4558		
15,1	1,0641	0,5046	*0,5079	
-	-	0,5112		
11	1,0654	0,5790	0,5790	0,5825
-	-	0,5790		
8,1	1,0666	0,6412	*0,6424	
-	-	0,6437		

Tabelle II.

Concentration: 6,196.

$\alpha = 0{,}93959 - 0{,}029923\,t + 0{,}00042072\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,04255	*0,48086	
18,6	1,0436	0,5262	0,52857
15,1	1,0447	*0,58368	
11	1,0457	0,66302	0,66135
8,1	1,04646	*0,72482	

Tabelle III.

Concentration: 12,782.

$\alpha = 0{,}75472 - 0{,}026034\,t + 0{,}00037894\,t^2$.

T	D	α	
		beobachtet	berechnet
22,3	1,0915	*0,3626	
18,6	1,0930	0,3994	0,40159
15,1	1,0943	*0,4480	
11	1,0958	0,5118	0,51420
8,1	1,0969	*0,5687	

KCl.

Tabelle I.

Concentration: 4,899.

$\alpha = 1{,}02649 - 0{,}0315\,t + 0{,}000397\,t^2$.

T	D	α	
		beobachtet	berechnet
22,3	1,029	*0,5091	
18,6	1,0302	0,5700	0,5779
15,1	1,0309	*0,6351	
11	1,0318	0,7243	0,7279
8,1	1,0324	*0,7999	

Tabelle II.

Concentration: 7,640.

$\alpha = 0{,}91032 - 0{,}0227\,t + 0{,}0000949\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,0461	*0,4513	
18,6	1,0475	0,5191	0,5209
15,1	1,049	*0,5893	
11	1,0503	0,6661	0,6720
8,1	1,0533	*0,7329	

Tabelle III.

Concentration: 14,582.

$\alpha = 0{,}73968 - 0{,}017583\,t + 0{,}0001058\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,0939	*0,4004	
18,6	1,0954	0,4521	0,4492
15,1	1,0965	*0,4983	
11	1,0977	0,5611	0,5590
8,1	1,0987	*0,6042	

Tabelle IV.

Concentration: 22,083.

$\alpha = 0{,}647561 - 0{,}0223445\ t + 0{,}0003449\ t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,1487	*0,3208	
18,6	1,1502	0,3570	0,3513
15,1	1,1516	*0,3888	
11	1,1533	0,4606	0,4435
8,1	1,1543	*0,4892	

Na_2SO_4.

Tabelle I.

Concentration: 5,765.

$\alpha = 0{,}96489 - 0{,}034086\ t + 0{,}00052831\ t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,0514	0,4675	
18,6	1,0525	0,5083	0,50950
15,1	1,05374	0,57065	
11	1,0548	0,67153	0,65387
8,1	1,0555	0,72345	

Tabelle II.

Concentration: 8,533.

$\alpha = 0{,}836072 - 0{,}031393\,t + 0{,}00051879\,t^2$.

T	D	α	
		beobachtet	berechnet
22,3	1,0747	*0,3940	
18,6	1,0758	0,43089	0,43164
15,1	1,0770	*0,48033	
11	1,0785	0,54547	0,55352
8,1	1,0793	*0,61583	

Tabelle III.

Concentration: 12,439.

$\alpha = 0{,}637428 - 0{,}016216\,t + 0{,}00010304\,t^2$.

T	D	α	
		beobachtet	berechnet
22,3	1,1138	*0,33739	
18,6	1,1152	0,37911	0,37146
15,1	1,1166	*0,41606	
11	1,1181	*0,47152	

K_2SO_4.

Tabelle I.

Concentration: 2,623.

$\alpha = 1{,}166991 - 0{,}03864\,t + 0{,}0005028\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,0194	*0,55560	
18,6	1,0198	0,63128	0,62224
15,1	1,021	*0,69827	
11	1,0218	0,79579	0,80279
8,1	1,0222	*0,88724	

Tabelle II.

Concentration: 4,784.

$\alpha = 1{,}1033557 - 0{,}040109\,t + 0{,}000602\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,0369	*0,50827	
18,6	1,0378	0,56699	0,56563
15,1	1,0387	*0,63497	
11	1,0395	0,73157	0,7350
8,1	1,0403	*0,81797	

Li_2SO_4.

Tabelle I.

Concentration: 2,3689.

$\alpha = 1{,}09758 - 0{,}03476\ t + 0{,}0004168\ t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,01873	*0,52973	
18,6	1,01954	0,59615	0,59524
15,1	1,02024	*0,66775	
11	1,02094	0,76423	0,76565
8,1	1,02156	*0,84337	

Tabelle II.

Concentration: 5,463.

$\alpha = 0{,}950112 - 0{,}03332\ t + 0{,}000476\ t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,04917	*0,44372	
18,6	1,050	0,49822	0,49504
15,1	1,051	*0,55552	
11	1,0518	0,64055	0,64119
8,1	1,0525	*0,71145	

Tabelle III.

Concentration: 8,5596.

$\alpha = 0{,}752485 - 0{,}022711\,t + 0{,}00029193\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,0732	*0,3912	
18,6	1,07412	0,43526	0,43106
15,1	1,0751	*0,47611	
11	1,07626	0,52889	0,53798
8,1	1,07684	*0,58768	

$CaCl_2$.

Tabelle I.

Concentration: 5,7898.

$\alpha = 0{,}958202 - 0{,}029356\,t + 0{,}0003236\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,04695	*0,46447	
18,6	1,04784	0,52416	0,52413
15,1	1,04902	*0,58870	
11	1,04982	0,67323	0,67444
8,1	1,05043	*0,74106	

Tabelle II.

Concentration: 9,856.

$\alpha = 0{,}754096 - 0{,}01757\,t + 0{,}000081\,t^2$.

T	D	α	
		beobachtet	berechnet
22,3	1,0830	*0,39256	
18,6	1,0842	0,44409	0,45532
15,1	1,0852	*0,50743	
11	1,0864	0,56462	0,57062
8,1	1,0873	*0,61709	

Tabelle III.

Concentration: 13,987.

$\alpha = 0{,}58801 - 0{,}01638\,t + 0{,}000169\,t^2$.

T	D	α	
		beobachtet	berechnet
22,3	1,1209	*0,30676	
18,6	1,1221	0,33760	0,34181
15,1	1,1234	*0,37919	
11	1,1247	0,42001	0,42827
8,1	1,1256	*0,46642	

$SrCl_2$.

Tabelle I.

Concentration: 3,309.

$\alpha = 1{,}091696 - 0{,}03515\,t + 0{,}000474\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,0283	*0,54357	
18,6	1,029	0,60269	0,60189
15,1	1,0297	*0,66902	
11	1,0304	0,76665	0,76240
8,1	1,0309	*0,83808	

Tabelle II.

Concentration: 5,7315.

$\alpha = 1{,}02683 - 0{,}0397\,t + 0{,}000793\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
18,6	1,0506	*0,56234	
15,1	1,0515	0,60944	0,60817
11	1,0528	*0,68591	
8,1	1,0537	*0,75729	

Tabelle III.

Concentration: 13,239.

$\alpha = 0{,}75313 - 0{,}023095\,t + 0{,}000248\,t^2$.

T	D	α	
		beobachtet	berechnet
22,3	1,1226	*0,36143	
18,6	1,1238	0,41191	0,40936
15,1	1,1251	*0,44876	
11	1,1265	0,52249	0,52908
8,1	1,1273	*0,58233	

$MgSO_4$.

Tabelle I.

Concentration: 5,9009.

$\alpha = 0{,}91034 - 0{,}0274\,t + 0{,}000272\,t^2$.

T	D	α	
		beobachtet	berechnet
22,3	1,05836	*0,43448	
18,6	1,05945	0,50647	0,49480
15,1	1,06028	*0,55857	
11	1,0612	0,63936	0,64185
8,1	1,06184	*0,70626	

Tabelle II.

Concentration: 7,6585

$\alpha = 0{,}853488 - 0{,}03154\,t + 0{,}000477\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,0753	*0,38733	
18,6	1,0762	0,44329	0,43187
15,1	1,0768	*0,48596	
11	1,07755	0,55515	0,56427
8,1	1,0781	*0,62931	

Tabelle III.

Concentration: 10,7765.

$\alpha = 0{,}649261 - 0{,}0164252\,t + 0{,}000063\,t^2$.

T	D	α beobachtet	α berechnet
22,3	1,109	*0,31431	
18,6	1,1101	0,364375	0,36556
15,1	1,1112	*0,41560	
11	1,11236	0,46870	0,47620
8,1	1,11333	*0,52035	

Theoretischer Theil.

Die bisher veröffentlichten Untersuchungen über die Absorption von Gasen in Salzlösungen haben ergeben, dass die Absorptionscoefficienten um so kleiner sind, je grösser die Concentration der absorbirenden Lösung ist. Es gelang aber nicht, dabei einfache Beziehungen zwischen obenerwähnten Factoren, die für alle Gase giltig wären, zu finden.

Von grosser Wichtigkeit war daher die schon in der Einleitung erwähnte Entdeckung von Setschenow, dass „Lösungen äquivalenter Mengen chemisch ähnlicher Salze mit gleicher Säure gleich viel Kohlensäure absorbiren". Diese Entdeckung berechtigte zu der Annahme, dass die Erniedrigung des Absorptionscoefficienten des Wassers durch das aufgelöste Salz in irgend einer Beziehung zu der Anzahl der in der Volumeinheit aufgelösten Molekeln stehen müsse.[1]

Die einfachste Annahme, dass die besagte Erniedrigung des Absorptionscoefficienten der Anzahl der aufgelösten Molekeln direct proportional sei, erwies sich als nicht zutreffend, wohl aber stellte

sich heraus, worauf mich Herr Prof. Dr. Jahn aufmerksam machte, dass die Erniedrigung des Absorptionscoefficienten der Anzahl der in der Volumeinheit vorhandenen Molekeln erhoben zur Potenz $^2/_3$, d. h. der in der Flächeneinheit des Flüssigkeitsquerschnittes enthaltenen Molekelanzahl proportional sei.

Bezeichnen wir daher den Absorptionscoefficienten des Stickoxyduls in Wasser mit α, den auf die Salzlösung bezüglichen mit α_1, mit M endlich die Anzahl der in der Volumeinheit der Lösung vorhandenen Salzmolekeln, so ist:

$$\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}} = \text{const.}$$

Diese Constante ist abhängig von der Temperatur, und zwar steigt sie mit sinkender Temperatur. Für die Salze der zweibasischen Säuren mit zweiwerthigen Metallen hat die Constante angenähert den doppelten Werth wie für die Salze einbasischer Säuren mit einwerthigen Metallen.

Wenn man einmal bei einer Salzlösung die Constante für mehrere Temperaturen feststellt, ist es dann möglich, den Absorptionscoefficient anderer Salzlösungen bei beliebiger Temperatur zu berechnen nach der Formel:

$$\alpha_1 = \alpha - M^{2/3} \times \text{const.}$$

Ich habe diese Constante für vier Temperaturen: 20, 15, 10 und 5° bei allen untersuchten Salzen bestimmt und dann auf Grund der oben angege-

benen Formel die Absorptionscoefficienten für diese 4 Temperaturen berechnet und sie verglichen mit den nach der Interpolationsformel bestimmten, um die Abweichungen zu ersehen.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnen:

T die Absorptionstemperatur,

P den Procentgehalt der Lösung,

M die Anzahl der Grammmolekel im Liter,

$M^{2/3}$ die Anzahl der Grammmolekel in der Flächeneinheit,

α_g den nach der Interpolationsformel gefundenen Absorptionscoefficienten für die betreffende Temperatur,

α_b den nach der Formel $\alpha_1 = \alpha - M^{2/3} \times$ const. berechneten Werth für den Absorptionscoefficienten, wobei als Constante immer der Mittelwerth von den 3 oder 4 Zahlen, die sich bei den verschiedenen Concentrationen eines jeden Salzes ergaben, angesehen wurde,

α den Absorptionscoefficienten des Wassers bei den vier Temperaturen: 20^0, 15^0, 10^0, 5^0.

Bei der Berechnung wurden die Bunsen'schen Werthe eingesetzt und zwar: $\alpha_{20^0} = 0{,}670$; $\alpha_{15^0} = 0{,}7787$; $\alpha_{10^0} = 0{,}920$; $\alpha_{5^0} = 1{,}0955$.

LiCl.

Tabelle I.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	1,346	0,3194	0,46725	0,59438	0,60075	0,1618
-	3,853	0,92840	0,95168	0,53607	0,52896	0,1407
-	11,476	2,8829	2,0256	0,3817	0,36981	0,1422
						0,1482
15°	1,346	0,3198	0,46765	0,700	0,7007	0,1682
-	3,853	0,9293	0,9523	0,6288	0,61986	0,1637
-	11,476	2,886	2,0271	0,4367	0,44058	0,1687
						0,1668
10°	1,346	0,3200	0,46784	0,8305	0,82961	0,1924
-	3,853	0,93048	0,9531	0,7428	0,73590	0,1860
-	11,476	2,8891	2,0285	0,5115	0,5281	0,2013
						0,1932
5°	1,346	0,3220	0,46980	0,98578	0,98561	0,2335
-	3,853	0,93184	0,95406	0,8780	0,87235	0,2279
-	11,476	2,894	2,0308	0,6063	0,6205	0,2403
						0,2339

NaCl.

Tabelle II.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	6,196	1,1068	1,07	0,5094	0,49837	0,1509
-	8,88	1,6144	1,3762	0,43407	0,44925	0,1714
-	12,782	2,3912	1,7882	0,38561	0,38317	0,1591
						0,1604
15°	6,196	1,1084	1,071	0,58540	0,57885	0,1811
-	8,88	1,6183	1,3784	0,50958	0,52149	0,194
-	12,782	2,3951	1,7901	0,44947	0,44467	0,1847
						0,1866
10°	6,196	1,110	1,072	0,68243	0,68131	0,2216
-	8,88	1,6209	1,3798	0,60252	0,61286	0,2301
-	12,782	2,3992	1,7922	0,53227	0,52106	0,2163
						0,2226
5°	6,196	1,1115	1,073	0,80049	0,80622	0,2749
-	8,88	1,6236	1,3814	0,71289	0,72308	0,2769
-	12,782	2,4033	1,7942	0,63402	0,61178	0,2572
						0,2696

KCl.

Tabelle III.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	4,899	0,67552	0,76988	0,55529	0,5516	0,1490
-	7,640	1,0374	1,02394	0,49428	0,51251	0,1761
-	14,582	2,1467	1,6641	0,43034	0,41406	0,1440
-	22,083	3,4142	2,2674	0,33863	0,3213	0,1461
						0,1538
15°	4,899	0,6789	0,77245	0,6433	0,6444	0,1753
-	7,640	1,0772	1,03483	0,5912	0,5988	0,1812
-	14,582	2,149	1,66531	0,4997	0,4892	0,1675
-	22,083	3,418	2,2691	0,3899	0,3843	0,1713
						0,17385
10°	4,899	0,6814	0,7743	0,7512	0,7565	0,2180
-	7,640	1,0805	1,0452	0,6928	0,6977	0,2158
-	14,582	2,152	1,6668	0,5744	0,5681	0,2073
-	22,083	3,424	2,2712	0,4586	0,4406	0,2032
						0,2111
5°	4,899	0,686	0,77782	0,8789	0,8882	0,2784
-	7,640	1,0838	1,0555	0,7992	0,8144	0,2808
-	14,582	2,155	1,6684	0,6544	0,65096	0,2643
-	22,083	3,429	2,2739	0,5444	0,4996	0,2423
						0,26645

Na_2SO_4.

Tabelle IV.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	5,765	0,4271	0,5671	0,4945	0,48722	0,307
-	8,533	0,64622	0,7475	0,4157	0,42908	0,339
-	12,439	0,97404	0,9826	0,3543	0,35331	0,321
						0,3223
15°	5,765	0,42808	0,5680	0,58347	0,56933	0,3436
-	8,533	0,64822	0,7490	0,4819	0,50262	0,3962
-	12,439	0,97461	0,9830	0,41737	0,41637	0,3661
						0,3686
10°	5,765	0,42921	0,5690	0,67686	0,66776	0,427
-	8,533	0,64978	0,7502	0,57402	0,58744	0,461
-	12,439	0,9752	0,9834	0,48557	0,48406	0,442
						0,4433
5°	5,765	0,43034	0,5700	0,8079	0,79437	0,505
-	8,533	0,65095	0,7511	0,6921	0,69869	0,537
-	12,439	0,9761	0,9840	0,5589	0,57565	0,543
						0,5283

K_2SO_4.

Tabelle V.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	2,623	0,15372	0,2869	0,6053	0,59527	0,2255
-	4,784	0,28522	0,4333	0,54198	0,55714	0,29545
						0,26047
15°	2,623	0,15391	0,2872	0,70052	0,69286	0,2722
-	4,784	0,28558	0,4337	0,63717	0,64907	0,32561
						0,29890
10°	2,623	0,15405	0,2874	0,83087	0,82328	0,3102
-	4,784	0,28601	0,4341	0,76247	0,77391	0,36289
						0,33654
5°	2,623	0,15424	0,2876	0,986361	0,98215	0,3795
-	4,784	0,28651	0,4346	0,91786	0,92421	0,40875
						0,39412

Li_2SO_4.

Tabelle VI.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	2,3689	0,21947	0,3638	0,5691	0,56486	0,2773
-	5,463	0,52139	0,6478	0,47411	0,48279	0,3024
-	8,5596	0,8355	0,8871	0,41504	0,41363	0,2874
						0,2890
15°	2,3689	0,21973	0,3641	0,66996	0,65986	0,2987
-	5,463	0,52197	0,6483	0,55741	0,56709	0,3413
-	8,5596	0,83658	0,8879	0,4775	0,48889	0,3392
						0,3264
10°	2,3689	0,21997	0,3644	0,79166	0,77945	0,3522
-	5,463	0,52272	0,6489	0,66451	0,66972	0,3937
-	8,5596	0,83778	0,8887	0,55457	0,57723	0,4112
						0,3857
5°	2,3689	0,22025	0,3647	0,9342	0,92417	0,4423
-	5,463	0,52344	0,6495	0,79541	0,79036	0,4620
-	8,5596	0,83892	0,8895	0,64623	0,67761	0,5051
						0,4698

$CaCl_2$.

Tabelle VII.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	5,7898	0,54736	0,6691	0,50052	0,49933	0,25328
-	9,856	0,96398	0,9758	0,4351	0,4211	0,24072
-	13,987	1,416	1,261	0,32801	0,34836	0,27121
						0,25507
15°	5,7898	0,54815	0,6698	0,59067	0,57930	0,28073
-	9,856	0,96532	0,9767	0,50877	0,49523	0,27636
-	13,987	1,4181	1,2622	0,38033	0,41237	0,3156
						0,29023
10°	5,7898	0,54915	0,6706	0,6970	0,68467	0,33254
-	9,856	0,96659	0,9776	0,5865	0,57693	0,34114
-	13,987	1,4197	1,2632	0,44111	0,47670	0,37811
						0,35093
5°	5,7898	0,55001	0,6713	0,81950	0,80218	0,4114
-	9,856	0,96792	0,9785	0,66827	0,66794	0,43662
-	13,987	1,4216	1,2643	0,51033	0,54306	0,46284
						0,43695

$SrCl_2$.

Tabelle VIII.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	3,309	0,21503	0,3589	0,57829	0,57722	0,2555
-	5,7315	0,38021	0,5248	0,55003	0,53434	0,2287
-	13,239	0,93944	0,9592	0,39043	0,42205	0,2914
						0,2585
15°	3,309	0,21524	0,3592	0,67109	0,66491	0,2996
-	5,7315	0,38071	0,5253	0,60976	0,61228	0,3216
-	13,239	0,94095	0,9602	0,4625	0,47451	0,3293
						0,3168
10°	3,309	0,21555	0,3595	0,78759	0,78130	0,3683
-	5,7315	0,38127	0,5258	0,70913	0,71715	0,4010
-	13,239	0,94237	0,9612	0,54698	0,54917	0,3881
						0,3858
5°	3,309	0,21591	0,3599	0,92779	0,92696	0,4659
-	5,7315	0,38181	0,5263	0,84815	0,84903	0,4699
-	13,239	0,94399	0,9623	0,64385	0,64485	0,4693
						0,4683

$MgSO_4$.

Tabelle IX.

T	P	M	$M^{2/3}$	α_g	α_b	$\frac{\alpha - \alpha_g}{M^{2/3}}$
20°	5,9009	0,52075	0,6473	0,47114	0,46254	0,3072
-	7,6585	0,68658	0,7783	0,41349	0,42055	0,3295
-	10,7765	0,99647	0,9977	0,34596	0,35024	0,3248
						0,3205
15°	5,9009	0,52139	0,6478	0,56054	0,54711	0,3367
-	7,6585	0,68722	0,7788	0,48771	0,50028	0,3736
-	10,7765	0,9979	0,9986	0,41706	0,42170	0,3622
						0,3575
10°	5,9009	0,52199	0,6483	0,66354	0,65134	0,3956
-	7,6585	0,68808	0,7794	0,58579	0,59702	0,4288
-	10,7765	0,9994	0,9995	0,49131	0,50581	0,4289
						0,4144
5°	5,9009	0,52272	0,6489	0,76654	0,76417	0,5069
-	7,6585	0,68888	0,7800	0,70771	0,69723	0,4972
-	10,7765	1,0006	1,0004	0,56871	0,57469	0,5277
						0,5106

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, sind die Abweichungen der einzelnen Constanten für dieselbe Temperatur bei jeder Salzlösung ziemlich unbedeutend, jedenfalls stimmen die Absorptionscoefficienten, die nach der Formel $\alpha_1 = \alpha - M^{2/3} \times$ $\times$ const. berechnet sind, sehr gut mit den nach der Interpolationsformel gefundenen überein. Der Unterschied schwankt zwischen 1—2 % und nur in seltenen Fällen wird diese Grenze überschritten. Die Ursache ist darin zu suchen, dass die Constanten bei schwach concentrirten Lösungen, wo die Anzahl der Molekel im Liter nur 0,3 oder noch weniger beträgt, schwer genau zu bestimmen ist, da hier ein Unterschied im Absorptionscoefficienten von nur 1 % schon die Constante bedeutend verändert und dadurch auch den Mittelwerth der drei oder vier Constanten der verschiedenen Lösungen stark beeinflusst. Am deutlichsten kann man es beim schwefelsauren Kalium sehen. Wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser sind nur zwei schwach concentrirte Lösungen untersucht worden, die Abweichungen der Constanten sind ziemlich bedeutend, die der Absorptionscoefficienten aber sehr gering.

Oben ist schon bemerkt worden, dass die Constanten bei den Salzen der zweibasischen Säuren, wie auch zweiwerthigen Metalle doppelt so gross sind, wie bei den einbasischen; dies trifft ganz genau bei den Sulfaten zu, bei den Chloriden sind sie etwas kleiner.

Die vorliegende Untersuchung war bereits vollendet, als eine Abhandlung von Steiner[1]) über die Absorption von Wasserstoff in Wasser und in wässerigen Lösungen erschien. Steiner hat eine Reihe von Salzen und Zucker einer Untersuchung unterworfen, von jeder Salzlösung aber nur einen Absorptionscoefficienten bestimmt, auch sind die Absorptionstemperaturen bei den verschiedenen Salzlösungen verschieden. Seine Zahlen ergaben eine Reihe empirischer Sätze, von denen folgende die wichtigsten sind:

1. Die Absorptionserscheinungen beim Zucker weichen vollständig von dem ab, was für die Salze gefunden wurde.

2. Die Absorptionscurven der Salze zerfallen in 2 Gruppen, von denen die eine durch Salze der einbasischen Säuren mit den einwerthigen Metallen und die andere durch die der zweibasischen Säuren und auch der zweiwerthigen Metalle gebildet wird und zwar so, dass der Abfall des Absorptionscoefficienten in der zweiten Gruppe etwa doppelt so steil ist, wie in der ersten, dass also die beiden Curvenscharen genähert zur Deckung gebracht werden können, wenn statt nach Molekeln nach Aequivalenten gerechnet wird.

3. Die Absorptionscurven von Magnesium- und Zinksulfat sowie von Kalium- und Natriumcarbonat fallen fast zusammen.

[1]) Diss., Strassburg 1894.

Ausserdem findet auch Steiner eine gewisse Aehnlichkeit zwischen den von Setschenow gefundenen Absorptionscoefficienten der Kohlensäure und denen des Wasserstoffs.

Die Zahlen von Steiner bestätigen auch die bei den Absorptionscoefficienten des Stickoxyduls gefundene Gesetzmässigkeit, nur ist hier die Constante viel kleiner. Ich habe diese Zahlen wie beim Stickoxydul umgerechnet nach der Formel

$$\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}} = \text{const.}$$

In der folgenden Tabelle bezeichnen:

P den Procentgehalt der Lösung,

M die Anzahl der Molekel im Liter,

$M^{2/3}$ die Anzahl der Molekel in der Flächeneinheit,

α_{15} den Absorptionscoefficient bei 15°,

α den Absorptionscoefficient von H_2O bei 15° = 0,01883.

	P	M	$M^{2/3}$	α_{15}	$\frac{\alpha - \alpha_{15}}{M^{2/3}}$
				0,0	0,00
	22,92	3,554	2,3289	0892	4255
	19,21	2,909	2,0378	1012	4274
K Cl	12,13	1,755	1,455	1279	4151
	7,48	1,051	1,0337	1489	3811
	3,83	0,526	0,65161	1667	3314

	P	M	$M^{2/3}$	α_{15}	$\frac{\alpha - \alpha_{15}}{M^{2/3}}$
				0,0	0,00
	21,46	2,430	1,8075	1180	3889
	16,59	1,820	1,4907	1311	3837
$K\,NO_3$	14,26	1,541	1,3342	1391	3687
	8,44	0,879	0,99082	1559	3270
	4,73	0,482	0,61475	1683	3253
	41,81	4,352	2,6656	0160	64639
	30,99	2,939	2,0578	0285	7788
	24,13	2,156	1,6689	0462	8514
$K_2\,CO_3$	16,47	1,376	1,2371	0761	9069
	8,83	0,690	0,7808	1183	8964
	4,53	0,341	0,4881	1501	7826
	2,82	0,209	0,35218	1628	7240
	23,84	4,815	2,8514	0595	4517
	14,78	2,801	1,987	0925	4821
$Na\,Cl$	11,09	2,049	1,6132	1130	4667
	4,47	0,825	0,8796	1548	3808
	37,43	5,711	3,195	0578	4084
	27,95	3,980	2,5115	0810	4272
$Na\,NO_3$	19,77	2,656	1,9178	1052	4333
	11,16	1,413	1,2592	1370	4074
	5,57	0,679	0,77253	1603	3625
	11,53	1,218	1,1405	0839	9154
$Na_2\,CO_3$	8,02	0,819	0,8754	1082	9151
	4,64	0,438	0,5767	1385	8635
	2,15	0,207	0,3499	1639	6973
	16,69	1,364	1,230	0775	9009
$Na_2\,SO_4$	8,42	0,638	0,7411	1254	8487
	4,58	0,335	0,4823	1519	7546

	P	M	$M^{2/3}$	α_{15}	$\frac{\alpha - \alpha_{15}}{M^{2/3}}$
				0,0	0,00
Li Cl	14,63	3,734	2,4068	0990	3710
	7,34	1,800	1,4797	1370	3467
	3,48	0,835	0,8867	1619	2977
	23,76	2,501	1,8425	0499	7512
$Mg SO_4$	16,64	1,631	1,3856	0797	7838
	10,19	0,936	0,9569	1159	7566
	4,97	0,433	0,5723	1501	6674
	26,51	2,180	1,681	0605	7601
$Zn SO_4$	17,23	1,277	1,177	0961	7833
	12,73	0,899	0,9315	1175	7601
	6,03	0,397	0,5402	1525	6628
	26,34	2,962	2,0625	0519	66134
	23,33	2,556	1,8694	0619	67614
$Ca Cl_2$	17,52	1,827	1,4945	0839	69857
	11,33	1,122	1,0798	1138	68996
	6,10	0,578	0,69388	1450	62403
	3,47	0,321	0,46882	1619	56312
	47,65	1,699	1,4238	0892	69601
$C_{12} H_{22} O_{11}$	30,08	0,993	0,99533	1284	60182
	16,67	0,520	0,64665	1561	49795

Die Abweichungen der Constanten sind hier auch wie in meinen Tabellen am bedeutendsten bei den schwach concentrirten Lösungen. Das ist aber hier vollkommen gerechtfertigt, denn

1. ist es möglich, dass die angegebenen Zahlen für den Procentgehalt des Salzes in den Lösungen nicht ganz genau sind, da Steiner keine Analysen vornahm, sondern nur die Dichte bei der Beobachtungstemperatur bestimmte, sie dann auf 15° umrechnete und dann den nach den Tabellen von Kohlrausch und Gerlach ihr entsprechenden Procentgehalt nahm.

2. Sind die Absorptionscoefficienten bei 15° nicht direct bestimmt worden, sondern von der Beobachtungstemperatur auf 15° umgerechnet worden unter der Annahme, dass der Temperaturcoefficient für Wasser und Lösungen derselbe ist. Inwieweit das zulässig ist, ist noch unbestimmt, jedenfalls ist die Ungenauigkeit auf einige Procente zu schätzen. Und diese Ungenauigkeiten beeinflussen, wie wir schon oben bei meinen Tabellen gesehen haben, in hohem Grade die Constanten.

Die Versuche für diese Arbeit wurden im zweiten chemischen Universitätslaboratorium im Sommersemester 1893 begonnen und im Sommersemester 1894 zu Ende geführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, dem Herrn Geheimrath Prof. Dr. Landolt sowie Herrn Prof. Dr. Jahn für das rege Interesse, das sie meiner Arbeit entgegengebracht haben, meinen besten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Molekularrefraktion gestattet, die Art der Bindung der Atome im Molekül zu ermitteln.

II.

Der Isomorphismus eignet sich nicht zur Bestimmung des Atomgewichtes.

III.

Die Kenntniss der höheren Analysis ist nothwendig zum eingehenden Studium der chemischen Vorgänge.

Vita.

Natus sum Victor Gordon in oppido Bialystok die XI. mensis Augusti anni MDCCCLXVII patre Marco, matre Fanny e gente Baruchin, quorum curis grato cum animo fruor.

Fidei addictus sum mosaicae. Primordiis litterarum domi imbutus puer duodecim annorum gymnasium reale urbis natalis inii, quod per sex annos frequentavi. Deinde in Polytechnico Germanico Rigaensi studiis mathematicis, physicis, chemicis me dedi. Ubi XIII semestribus confectis numero civium almae matris Berolinensis anno MDCCCXCII adscriptus studiis philosophicis, physicis, praecipue chemicis operam dedi.

Docuerunt me viri doctissimi:

Arnold, Berg, Bischoff, Dilthey, Fischer, Gabriel, Glasennapp, Gottfried (†), Groenberg, Gruebler, Hilbig (†), Jahn, Kieseritzki, Klein, Landolt, Lieventhal, Lovis, Mohrmann, Ostwald, Pfuhl, Spohr, Thoms.

Exercitationibus in laboratoriis physicis et chemicis interfui virorum illustrissimorum:

Bischoff, Landolt, Ostwald, Spohr.

Quibus viris optime de me meritis gratias maximas ago semperque habebo.